

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-242004

(43)Date of publication of application : 11.09.1998

(51)Int.Cl.

H01G 9/052

H01G 9/07

(21)Application number : 09-045650

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 28.02.1997

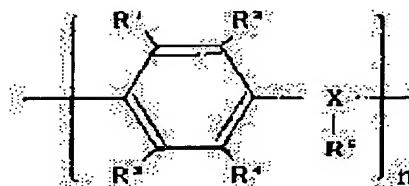
(72)Inventor : NAITO KAZUMI

## (54) CAPACITOR

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To increase capacitance per unit weight at a high frequency, by constituting one electrode of a sintered body of niobium nitride whose oxygen supply capability is small, and constituting the other electrode of compound of one or more kinds of organic complex having no excessive oxygen supply capability and having a specified conductivity, conductive high polymer and inorganic semiconductor.

**SOLUTION:** Powder of niobium nitride is sintered at a high temperature in a vacuum, and one electrode is formed. The other electrode is formed of one kind out of organic complex whose main component tetrathiotetracene or tetracyanoquinodimethane having a conductivity of  $10^{-2}\text{Scm}^{-1}$  or higher, conductive high polymer obtained by doping high polymer shown by formula I and the like with dopant, and inorganic semiconductor whose main component is lead dioxide or manganese dioxide. R1, R2, R3, R4 in the formula I are hydrogen or alkyl group or alkoxy group, X is oxygen or sulfur or nitrogen atom, and R5 is hydrogen or alkyl group existing only when X is nitrogen atom. Thereby capacitance per unit volume at a high frequency is increased, and leakage current characteristics can be improved.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3254163

[Date of registration] 22.11.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-242004

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月11日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

H 0 1 G 9/052

H 0 1 G 9/05

K

9/07

9/00

5 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平9-45650

(22) 出願日

平成9年(1997) 2月28日

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 内藤 一美

千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号

昭和電工株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 矢口 平

(54) 【発明の名称】 コンデンサ

(57) 【要約】

【課題】 高周波での容量が大きく、漏れ電流特性の良好なコンデンサを提供する。

【解決手段】 コンデンサの一方の電極に窒化ニオブの焼結体、他方の電極に電導度が  $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  以上の有機錯体、電導性高分子および無機半導体から選ばれた少なくとも一種の化合物、電極間の誘電体を酸化ニオブとする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一方の電極を窒化ニオブの焼結体とし、他方の電極を電導度が $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 以上である有機錯体、電導性高分子および無機半導体から選ばれた少なくとも一種の化合物とし、電極間の誘電体を酸化ニオブとしたことを特徴とするコンデンサ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、単位重量あたりの高周波での容量が大きく、漏れ電流特性の良好なコンデンサに関する。

## 【0002】

【従来の技術】交流から直流を得るための、いわゆる平滑回路に使用されるコンデンサは、低インピーダンスでかつ高周波での容量が大きいたことが望ましいと言われている。即ち、直流化する場合に生じる「ひげ状電圧」を押さえ、又より直流に近付けるために前述した二種類の項目が必要となる。

【0003】このような要求を満たすため、古くは大容量なケミカルコンデンサが、最近ではアルミニウム固体電解コンデンサ、高電導度を有する陰極剤を使用したタンタル固体電解コンデンサおよび高容量な積層セラミックコンデンサが使用されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】上述したコンデンサは、高周波での容量を大きくするため基本的には、アルミニウム、タンタルやセラミック等の基材を大きくすることにより達成される。これは、コンデンサの小型化と反することになるが、前記三種の基材の中では、タンタルが高周波での容量と小型化においてとりわけバランスの良い素材である。しかしながら、より小型でかつ高周波での容量を必要とする場合には限界があった。一般にタンタル固体電解コンデンサは、誘電体として酸化タンタルが使用されるが、該酸化タンタル以上の誘電率を持つ材料を使用することにより、超小型のコンデンサとなりうる。このような材料として酸化チタン、酸化ニオブ等が考えられているが、実際は漏れ電流特性（以下LCと略す）が不良のため実用の域には達していない。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、酸化ニオブを誘電体とするコンデンサにおける前記LC不良が、誘電体への酸素供給の過剰さに一因があることを見出し、発明を完成するに至った。本発明においては、一方の電極を酸素供給能力の少ない窒化ニオブの焼結体とし、他方の電極を過度な酸素供給能力のない電導度が $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 乃至 $10^3 \text{ S cm}^{-1}$ である有機錯体、電導性高分子および無機半導体から選ばれた少なくとも一種の化合物としている。即ち、本発明は一方の電極を窒化ニオブの焼結体とし、他方の電極を電導度が $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 以上である有機錯体、電導性高分子および無機半導体から

選ばれた少なくとも一種の化合物とし、電極間の誘電体を酸化ニオブとしたコンデンサを提供する。

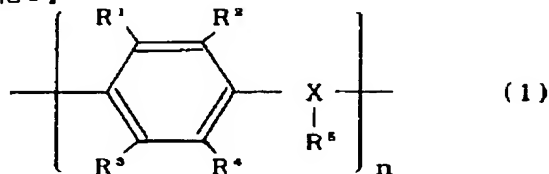
## 【0006】

【発明の実施の形態】本発明の一方の電極である窒化ニオブの焼結体は、例えば窒化ニオブ粉末を真空中高温で焼結することによって得られる。該窒化ニオブ粉末は、ニオブ粉末を窒素雰囲気下で表面を窒素化しておいたものでも良い。この場合、窒素量は数100～数万重量ppmになる。

【0007】他方の電極である電導度 $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 以上である有機錯体、電導性高分子および無機半導体から選ばれた少なくとも一種の化合物として、例えばテトラチオテトラセンを主成分とする錯体、テトラシアノキノディメタンを主成分とする錯体、下記一般式（1）又は（2）で表わされる高分子にドーパントをドーブした電導性高分子、二酸化鉛又は二酸化マンガンを主成分とする無機半導体が挙げられる。

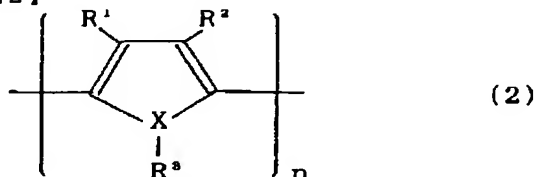
## 【0008】

## 【化1】



（ $R^1$  乃至  $R^4$  は水素、アルキル基又はアルコキシ基、Xは酸素、イオウ又は窒素原子、 $R^5$  はXが窒素原子の時のみ存在して、水素又はアルキル基、 $R^1$  ,  $R^2$  および  $R^3$  ,  $R^4$  は環状になっていても良い。）

## 【化2】



（ $R^1$  ,  $R^2$  は水素、アルキル基又はアルコキシ基、Xは酸素、イオウ又は窒素原子、 $R^3$  はXが窒素原子の時のみ存在して、水素又はアルキル基、 $R^1$  ,  $R^2$  は環状になっていても良い。）

【0009】式（1）又は式（2）で表わされる高分子の例として、例えばポリアニリン、ポリオキシフェニレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリチオフェン、ポリフラン、ポリピロール、ポリメチルピロール等が挙げられる。

【0010】前記電極を生成する場合、過剰な酸化反応により形成すると、後述する誘電体が劣化し、LC不良をおこす要因となるため、適宜条件を選定することが肝要である。また前記電極の電導度は $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 乃至 $10^3 \text{ S cm}^{-1}$ である必要がある。 $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ より

小さいと作製したコンデンサのインピーダンスが大きくなり好ましくない。

【0011】次に本発明で使用する誘電体は、酸化ニオブであって、一方の電極である窒化ニオブを電解液中で化成するか、又はニオブを含有する錯体、例えばアルコキシ錯体、アセチルアセトナート錯体等を電極に付着後、水分解および／又は熱分解にて作製するかして得られる。前者の場合、本発明のコンデンサは電解コンデンサとなり窒化ニオブ側が陽極となる。後者の場合は理論的に極性はないが、両電極と誘電体を形成後、誘電体上に生じた微小な欠陥部を修復するため電解液中で電解酸化した場合、程度により電極に極性が生じる。

#### 【0012】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

#### 実施例1～7

粒径10～40 $\mu$ mのニオブ粉末を400℃で窒素雰囲気中で反応させ、窒化ニオブ粉末とした。窒素量約2000重量ppmであった。該粉末を真空中1500℃で焼結させ窒化ニオブ焼結体を得た(10mm $\phi$ 、厚さ約1mm、空孔率45%、平均細孔3 $\mu$ m)。ついでりん酸水溶液中で20V化成することにより焼結体上に酸化ニオブの誘電体を形成した。このようにして得た誘電体まで形成した窒化ニオブ焼結体を複数個用意し、表1に示した他方の電極を誘電体上に形成した。さらに他方の電極上にカーボンペースト、銀ペーストを順次積層し、エポキシ樹脂で封口してコンデンサを作製した。表2に作製したコンデンサの容量(測定100KHz)、4VでのLC値を示した。

#### 【0013】実施例8、9

粒径40～80 $\mu$ mの窒化ニオブ粉末(窒素量約1万重量ppm)を真空中1600℃で焼結させ窒化ニオブ焼結体を得た(10mm $\phi$ 、厚さ1mm、空孔率55%、

平均細孔7 $\mu$ m)。ついでペンタエチルニオブート液中に窒化ニオブ焼結体を浸漬し引き上げた後、85℃蒸気中で反応させ、さらに350℃で乾燥することにより焼結体上に酸化ニオブの誘電体膜を形成した。このようにして得た誘電体まで形成した窒化ニオブ焼結体を複数個用意し、実施例1及び実施例6と同様な方法で他方の電極として各々テトラチオテトラセンのクロラニル錯体

(実施例8)、酢酸鉛と硫酸鉛の混合物(実施例9)を誘電体上に形成した。ひきつづき、他方の電極上にカーボンペースト、銀ペーストを順次積層し、エポキシ樹脂で封口してコンデンサを作製した。作製したコンデンサの性能値を表2に示した。

#### 【0014】比較例1、2

粒径10～40 $\mu$ mのタンタル粉末を用意し、真空中1500℃で焼結してタンタル焼結体を得た(10mm $\phi$ 、厚さ約1mm、空孔率45%、平均細孔3 $\mu$ m)。ついでりん酸水溶液中で20V化成することにより焼結体上に酸化タンタルの誘電体を形成した。このようにして得た誘電体まで形成したタンタル焼結体を複数個用意し、実施例1及び実施例6と同様な方法で他方の電極として各々テトラチオテトラセンのクロラニル錯体(比較例1)、酢酸鉛と硫酸鉛の混合物(比較例2)を誘電体上に形成した。その後実施例と同様にカーボンペースト、銀ペーストを順次積層し、エポキシ樹脂で封口してコンデンサを作製した。作製したコンデンサの性能値を表2に示した。

#### 【0015】比較例3、4

実施例1及び6で窒素処理を行わずに、ニオブ焼結体とした以外は実施例1及び6と同様にしてコンデンサを作製した。

#### 【0016】

#### 【表1】

10

20

30

	他方の電極及び電導度 $\text{Scm}^{-1}$	電極形成方法
実施例1	テトラチオテトラセンの クロラニル錯体 $2 \times 10^0$	左記化合物溶液中への 浸漬乾燥の繰り返し
" 2	テトラシアノキノジメタン のイソキノリン錯体 $3 \times 10^0$	左記化合物溶液中への 浸漬乾燥の繰り返し
" 3	ポリアニリンの トルエンスルホン酸ドーブ $3 \times 10^1$	アニリン液中での酸化反応 繰り返し
" 4	ポリピロールの トルエンスルホン酸ドーブ $5 \times 10^1$	ピロール液中での酸化反応 繰り返し
" 5	ポリチオフェンの トルエンスルホン酸ドーブ $4 \times 10^1$	チオフェン液中での酸化 反応繰り返し
" 6	二酸化鉛と硫酸鉛の混合物 (二酸化鉛97wt%) $5 \times 10^1$	酢酸鉛溶液での酸化反応 繰り返し
" 7	二酸化マンガと二酸化鉛 (二酸化鉛95wt%) $5 \times 10^1$	硝酸マンガンの熱分解 (250 で、2回繰り返し) 後、酢酸 鉛溶液での酸化反応繰り返し

【0017】

\* \* 【表2】

	容量 (100KHz) $\mu\text{F}$	LC (4V) $\mu\text{A}$
実施例1	55	0.9
" 2	50	0.8
" 3	60	1.2
" 4	60	1.0
" 5	55	1.2
" 6	62	0.8
" 7	60	1.0
" 8	40	0.3
" 9	40	0.3
比較例1	24	0.02
" 2	26	0.04
" 3	54	14
" 4	57	18

【0018】

【発明の効果】本発明のコンデンサは、従来のコンデンサに比較して一方の電極に窒化ニオブの焼結体、他方の電極に電導度が $10^{-2} \text{Scm}^{-1}$ 以上の有機錯体、電導性高分子および無機半導体の少なくとも一種の化合物、誘

電体に酸化ニオブを使用しているため、単位重量あたりの高周波での容量が大きく、漏れ電流特性も良好である。このため、電源の平滑回路に使用すると好都合である。

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第 7 部門第 2 区分  
 【発行日】平成 13 年 11 月 30 日 (2001. 11. 30)

【公開番号】特開平 10-242004  
 【公開日】平成 10 年 9 月 11 日 (1998. 9. 11)  
 【年通号数】公開特許公報 10-2421  
 【出願番号】特願平 9-45650  
 【国際特許分類第 7 版】

H01G 9/052  
 9/07

【F I】

H01G 9/05 K  
 9/00 501

【手続補正書】

【提出日】平成 13 年 3 月 26 日 (2001. 3. 26)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一方の電極を窒化ニオブの焼結体とし、他方の電極を  $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  以上の電導度を有する有機錯体、電導性高分子および無機半導体から選ばれた少くとも一種の化合物とし、電極間の誘電体を酸化ニオブとしたことを特徴とするコンデンサ。

【請求項 2】 窒化ニオブの焼結体が、窒素雰囲気下で表面を窒素化したニオブ粉末の焼結体である請求項 1 記載のコンデンサ。

【請求項 3】 窒化ニオブが、窒素量数 100～数万重量 ppm の窒化ニオブ粉末である請求項 1 または請求項 2 に記載のコンデンサ。

【請求項 4】 窒化ニオブが、粒径 10～80  $\mu\text{m}$ 、窒

素量 2,000～10,000 重量 ppm の窒化ニオブ粉末である請求項 1 または 2 に記載のコンデンサ。

【請求項 5】 電極間の誘電体が、一方の電極である窒化ニオブ電極を電解液中で化成するか、または一方の電極である窒化ニオブ電極に付着させたニオブ含有錯体を加水分解および／または熱分解することによって作製したものである請求項 1～4 のいずれかに記載のコンデンサ。

【請求項 6】 窒素量数 100～数万重量 ppm の窒化ニオブ粉末。

【請求項 7】 窒素量 2,000～10,000 重量 ppm の窒化ニオブ粉末。

【請求項 8】 ニオブ粉末の表面を窒素雰囲気下で窒素化した窒化ニオブ粉末。

【請求項 9】 粒径 10～80  $\mu\text{m}$ 、窒素量 2,000～10,000 重量 ppm の窒化ニオブ粉末。

【請求項 10】 請求項 5～9 のいずれかに記載の窒化ニオブ粉末の焼結体。

【請求項 11】 請求項 10 に記載の焼結体からなる、コンデンサの電極形成用材料。